

科目	プロセス系－1-A
----	-----------

受験番号

氏 名

科目	プロセス系－1-A
----	-----------

※解答は、点線より下に記入すること。

(注：この用紙の問題への解答はこの面のみとし、裏面にはしないこと。)

問題2 エントロピー S に関する以下の問いに答えよ。

(1)理想気体の内部エネルギー $U(V,T)$ の完全微分を示せ。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

(2)内部エネルギーは次のようにも表せる。

$$dU = -PdV + TdS$$

この関係と問題(1)の答えから、 dS を定容比熱 C_V 、 T 、 dT で表せ。ただし、体積 V は一定とする。

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

(3)理想気体が体積一定で温度 T_1 から T_2 に変化する場合のエントロピー変化 ΔS を示せ。

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

(4)理想気体 A, B, C を体積比 1:1:1 で混合した場合の混合気体 1 mol あたりの混合のエントロピー変化 ΔS_m を求めよ。ガス定数は $8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ とする。なお、対数関数の計算はしなくてよい。

$$\Delta S_m = -X_A R \ln X_A - X_B R \ln X_B - X_C R \ln X_C = -\frac{1}{3} R \ln \frac{1}{3} - \frac{1}{3} R \ln \frac{1}{3} - \frac{1}{3} R \ln \frac{1}{3} = -8.31 \ln \frac{1}{3}$$

単位は $\text{J/K} \cdot \text{mol}$

科目	プロセス系-2-A
----	-----------

受験番号

氏 名

--

科目	プロセス系-2-A
----	-----------

--

※解答は、点線より下に記入すること。

(注：この用紙の問題への解答はこの面のみとし、裏面にはしないこと。)

問題 物質 A が n 次反応速度式に従って消費される場合について、以下の設問に答えよ。ただし、A の濃度を $[A]$ 、時間を t 、反応速度定数を k とする。

- (1) 反応速度の濃度依存性を表す微分方程式を示せ。
- (2) (1)で導出した方程式を積分して、 kt を濃度 $[A]$ の関数として示せ。ただし、A の初期濃度を a とする。
- (3) 半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。
- (4) 初濃度-半減期法により k と n の値を求める方法について説明せよ。

プロセス系-2-A

【解答】

(1)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

(2)

$$n = 1 \text{ のとき } kt = \ln\left(\frac{a}{[A]}\right)$$

$$n \neq 1 \text{ のとき } kt = \frac{1}{-n+1}(a^{-n+1} - [A]^{-n+1})$$

(3)

$$n = 1 \text{ のとき } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = Ca^{1-n}$$

$$n \neq 1 \text{ のとき } t_{1/2} = \frac{1-2^{n-1}}{(-n+1)k} a^{1-n} = Ca^{1-n}$$

(4)

$n = 1$ のとき $C = \frac{\ln 2}{k}$ 、 $n \neq 1$ のとき $C = \frac{1-2^{n-1}}{(-n+1)k}$ とおくと、 $\ln t_{1/2} = (1-n) \ln a + \ln C$ であるので、以下の方法で k と n を求めることができる。

1. 初期濃度 a を変えて時間と濃度の関係を実測。
2. 各種初期濃度 a について、グラフより $t_{1/2}$ を求める。
3. $\ln a$ を横軸、 $\ln t_{1/2}$ を縦軸にとってグラフを作成。
4. 直線性を確認。
5. $n = 1 - (\text{傾き})$ で、反応次数 n を求める。
6. $t_{1/2}$ から反応速度定数 k を決定。(あるいは切片の値を用いて $C = \exp(\text{切片})$ より求める。)

科目	プロセス系-2-B
----	-----------

受験番号

氏 名

--

科目	プロセス系-2-B
----	-----------

--

※解答は、点線より下に記入すること。

(注：この用紙の問題への解答はこの面のみとし、裏面にはしないこと。)

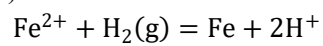
問題 水溶液中での $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ の反応について以下の設問に答えよ。ファラデー定数を F ，気体定数を R ，絶対温度を T とする。

- (1) 純粋な Fe 電極に対して標準水素電極を用いた場合を考え、水素との反応によって電子を消去した反応式を示せ。
- (2) (1)で示した反応の自由エネルギー変化 ΔG を各成分の活量 a あるいは分圧 P を用いて示した上で、純粋な Fe 電極と標準水素電極であることから整理せよ。ただし、標準自由エネルギー変化を ΔG° とする。
- (3) (2)の標準自由エネルギー変化 ΔG° を各成分の標準化学ポテンシャル μ° を用いて示した上で、最も安定な単体の純物質であることとイオンの基準であることから整理せよ。
- (4) 反応の自由エネルギー変化 ΔG は系になされた電気的工作に等しいので、電極電位 E を用いると $\Delta G = -2FE$ となる。電位 E を標準化学ポテンシャルと活量を用いて示せ。
- (5) $a_{\text{Fe}^{2+}}$ を $1/10$ にした場合の電位 E の変化量を示せ。なお、対数関数の計算はしなくてよい。

プロセス系－2-B

【解答】

(1)



(2)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}} \times a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}} \times P_{\text{H}_2(\text{g})}} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$$

(3)

$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{Fe}}^\circ + 2\mu_{\text{H}^+}^\circ - \mu_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -\mu_{\text{Fe}^{2+}}^\circ$$

(4)

$$E = \frac{\mu_{\text{Fe}^{2+}}^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$$

(5)

$$E_2 - E_1 = -\frac{RT}{nF} \ln 10$$